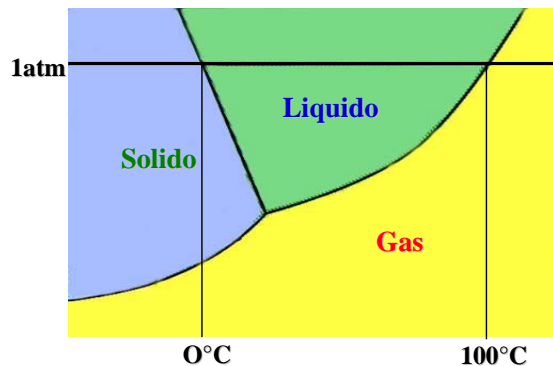




FACOLTÀ DI FARMACIA

Termodinamica chimica

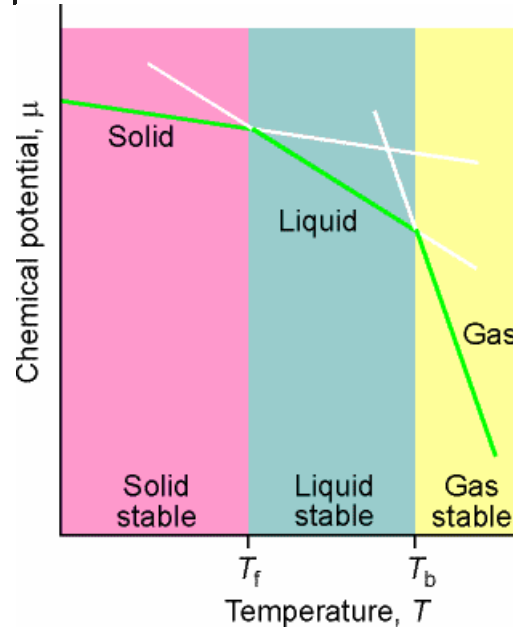
Diagrammi di fase



C. A. Mattia 2010



Potenziale chimico e stabilità



$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m$$

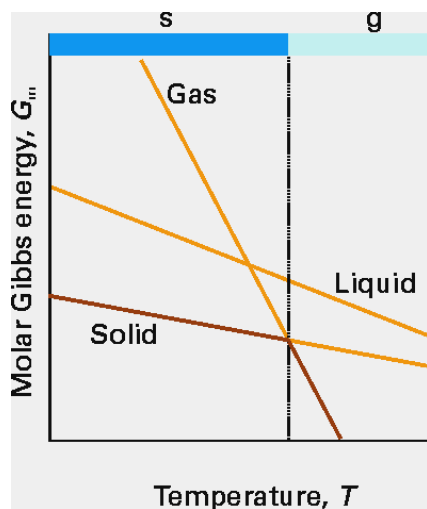
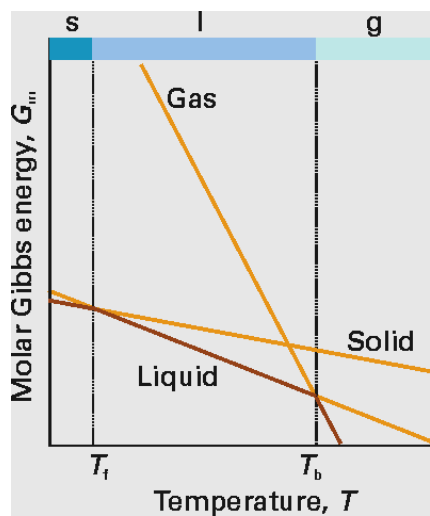
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$$

È più stabile la fase con minor  $\mu$

C. A. Mattia 2010



Potenziale chimico e stabilità



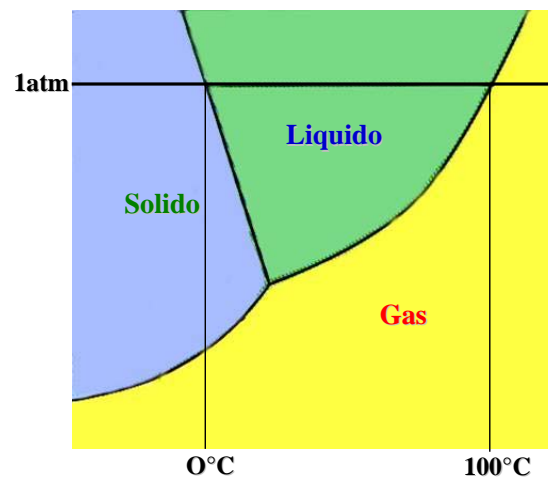
C. A. Mattia 2010



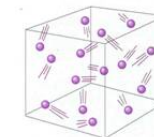
Diagrammi di Fase



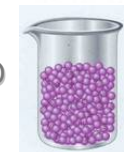
Un diagramma di fase mostra le fasi di una sostanza presenti ad una certa pressione e temperatura



GAS



LIQUIDO

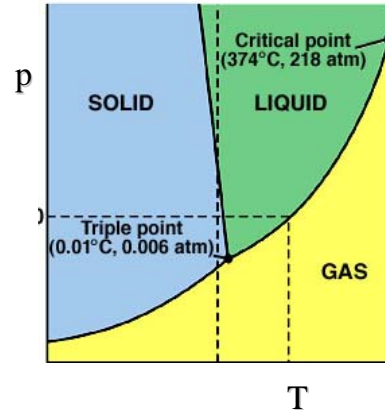
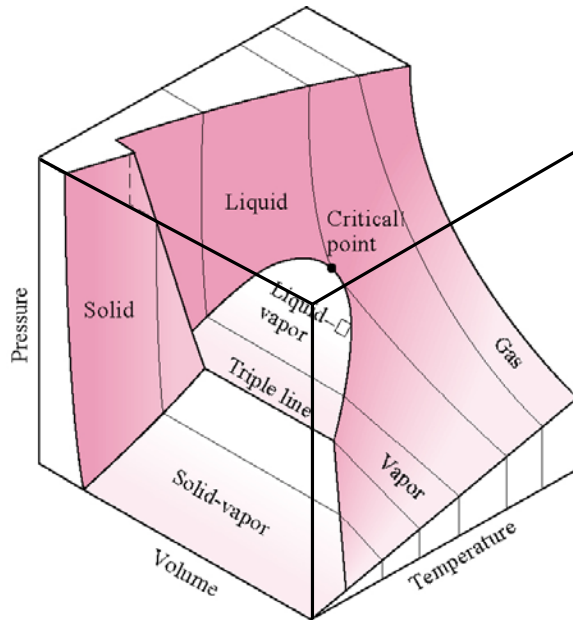


SOLIDO



C. A. Mattia 2010

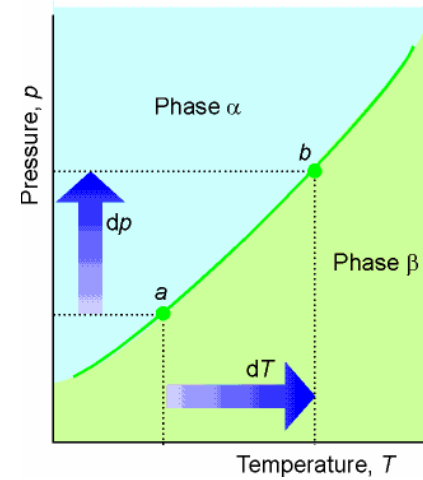
# Diagramma di Fase



# Equilibri di fase



Deriviamo una equazione che descriva la linea di equilibrio tra due fasi  $\alpha$  e  $\beta$ .



All'equilibrio

$$\mu_{\alpha}(p, T) = \mu_{\beta}(p, T)$$

Consideriamo il punto a sulla curva di equilibrio, e perturbiamo il sistema di  $dp$  e  $dT$  rimanendo sulla curva di equilibrio (punto b)

$$\mu_{\alpha} + d\mu_{\alpha} = \mu_{\beta} + d\mu_{\beta}$$

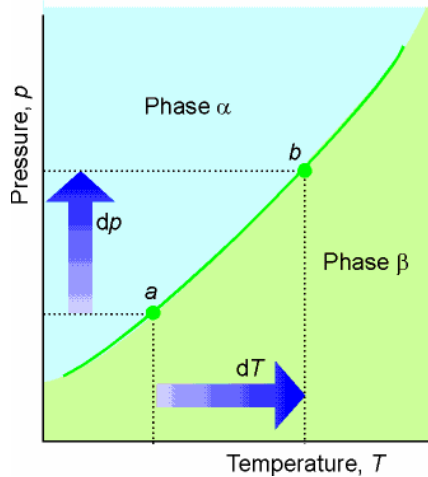
$$\Rightarrow d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta}$$

# Equilibri di fase



$$d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

$$-S_{\alpha,m} dT + V_{\alpha,m} dp = -S_{\beta,m} dT + V_{\beta,m} dp$$

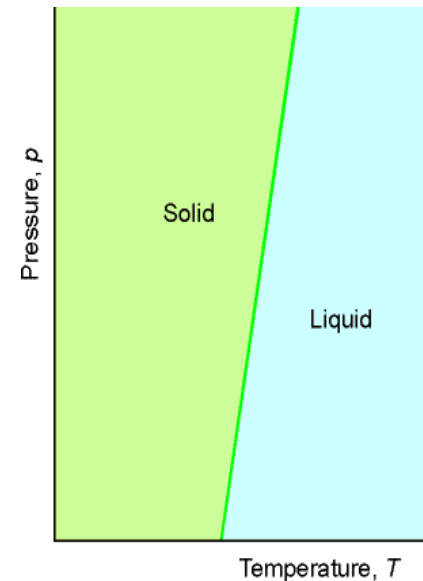


$$(V_{\beta,m} - V_{\alpha,m}) dp = (S_{\beta,m} - S_{\alpha,m}) dT$$

$$\boxed{dp/dT = \Delta_{trs} S / \Delta_{trs} V}$$

Equazione di Clapeyron

# Equilibrio solido-liquido



$$dp/dT = \Delta S / \Delta V$$

Consideriamo l'equilibrio solido-liquido

$$\Delta_{fus} S = \Delta_{fus} H / T$$

Quindi

$$dp/dT = \Delta_{fus} H / T \Delta_{fus} V$$

La pendenza di solito è positiva

Se consideriamo  $\Delta_{fus} H$  e  $\Delta_{fus} V$  costanti, integrando...

$$\Delta p = \frac{\Delta_{fus} H}{\Delta_{fus} V} \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

## Fusione ghiaccio



Qual è il punto di fusione del ghiaccio a 100 atm?

L'entalpia di fusione dell'acqua è 333,5 J/g; i volumi specifici dell'acqua e del ghiaccio sono 1,0002 e 1,0908 cm<sup>3</sup>/g.

$$dp/dT = \Delta_{fus}H/T \Delta_{fus}V \approx \Delta p/\Delta T$$

$$\Delta T = \Delta p T \Delta_{fus}V / \Delta_{fus}H$$

$$\Delta p = 100 - 1 = 99 \text{ atm} \quad (1 \text{ atm} = 101,34 \text{ Pa})$$

$$1 \text{ J} = 0,00987 \text{ l} \cdot \text{atm} = 9,87 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm}$$

$$\Delta_{fus}V = (1,0002 - 1,0908) = -0,0906 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\Delta_{fus}H = 333,5 \cdot 9,87 = 3292 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$$

$$\Delta T = 99 \cdot 273,15 \cdot -0,0906 / 3292 = -0,74 \text{ }^\circ\text{C}$$

## Pressione ghiaccio



Qual è la pressione di fusione del ghiaccio a -10 °C?

L'entalpia di fusione dell'acqua è 333,5 J/g; i volumi specifici dell'acqua e del ghiaccio sono 1,0002 e 1,0908 cm<sup>3</sup>/g.

$$dp/dT = \Delta_{fus}H/T \Delta_{fus}V \text{ e integrando}$$

$$\Delta p = (\Delta_{fus}H / \Delta_{fus}V) \ln(T_f / T_i)$$

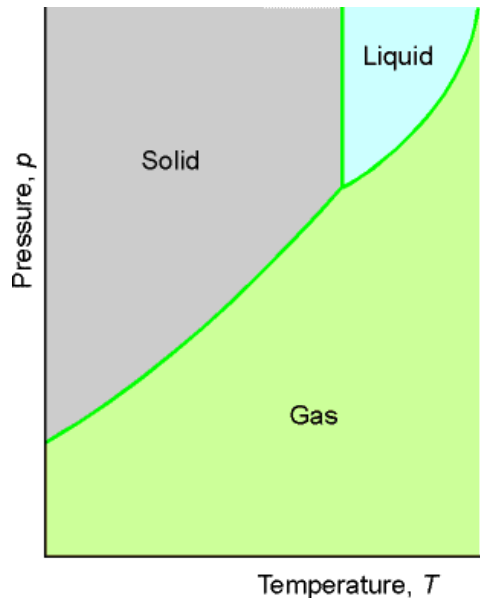
$$\Delta_{fus}V = (1,0002 - 1,0908) = -0,0906 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\Delta_{fus}H = 333,5 \cdot 9,87 = 3292 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$$

$$\Delta p = (3292 / -0,0906) \ln(263,15 / 273,15) = 1355 \text{ atm}$$

$$p = 1355 + 1 = 1356 \text{ atm}$$

## Liquido-vapore e solido-vapore



$$\blacksquare dp/dT = \Delta_{vap}H/T \Delta_{vap}V$$

$$\blacksquare dp/dT = \Delta_{sub}H/T \Delta_{sub}V$$

■ Assumiamo che

$$\bullet \Delta_{vap}V \cong V_m(g)$$

$$\bullet V_m(g) = RT/p$$

■ Possiamo ricavare l'equazione di Clausius-Clapeyron

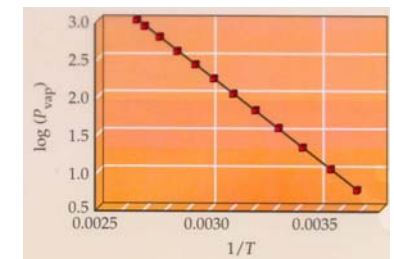
$$\frac{d}{dT} \ln p = \frac{\Delta_{vap}H^0}{RT^2}$$

## Equazione di Clausius-Clapeyron



$$\frac{d}{dT} \ln p = \frac{\Delta_{vap}H^0}{RT^2} \iff \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{vap}H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

■ Il grafico  $\ln(p)$  vs  $1/T$  e' lineare



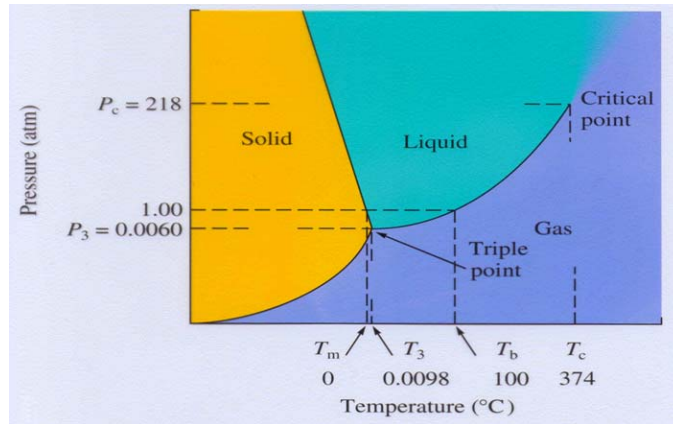
Conoscendo  $\Delta_{vap}H^0$ ,  $p_1$  e  $T_1$ , possiamo calcolare  $p_2$  a  $T_2$

Conoscendo  $p_1$ ,  $T_1$ ,  $p_2$  e  $T_2$  possiamo calcolare  $\Delta_{vap}H^0$

# Diagrammi di fase



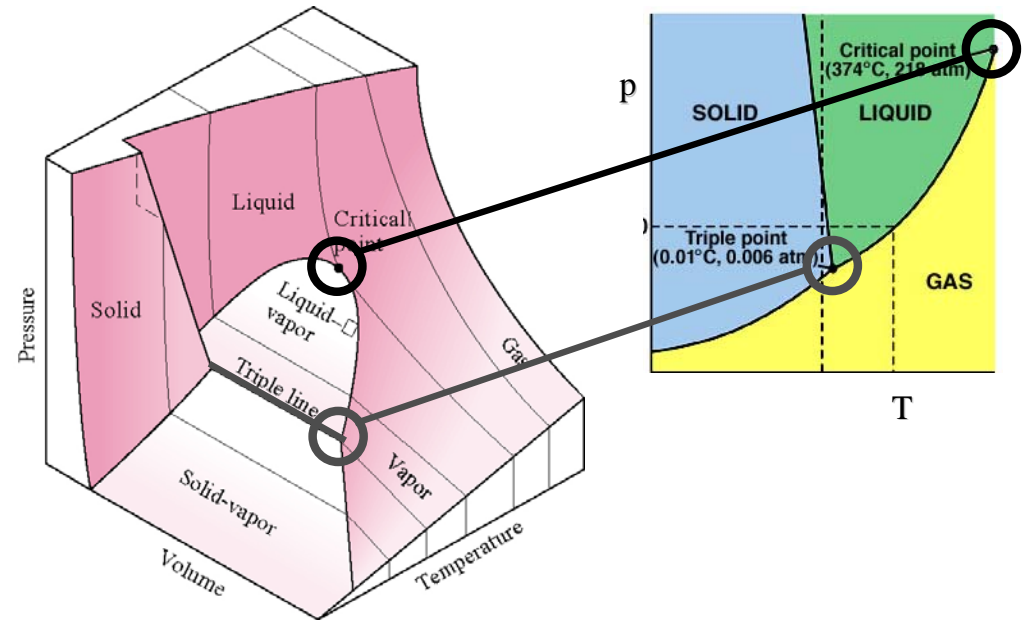
- Le linee mostrano dove due fasi coesistono.
- Al punto triplo coesistono tre fasi.
- La linea liquido/gas termina al punto critico



C. A. Mattia 2010

13

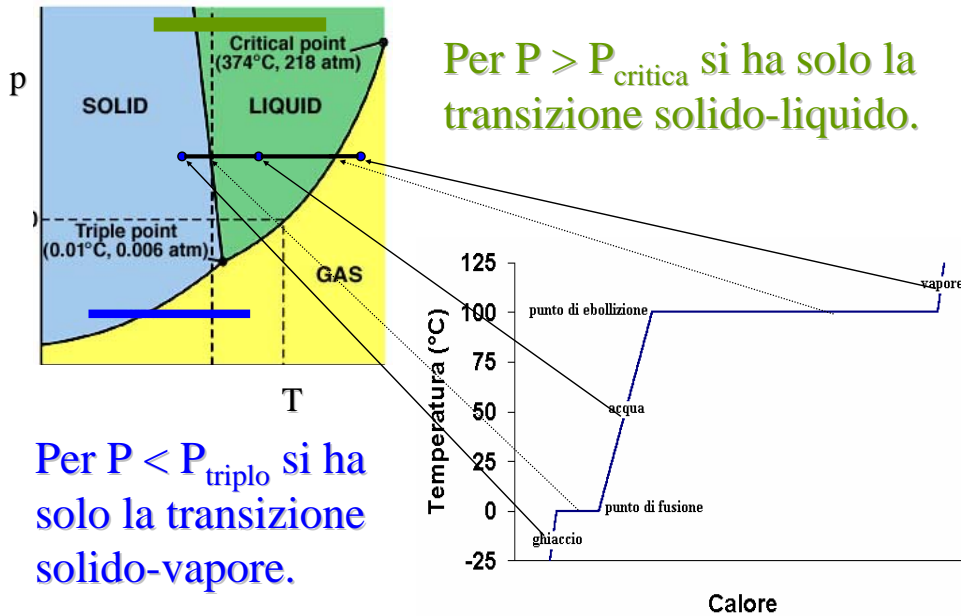
# Punto critico e punto triplo



C. A. Mattia 2010

14

# Curva riscaldamento



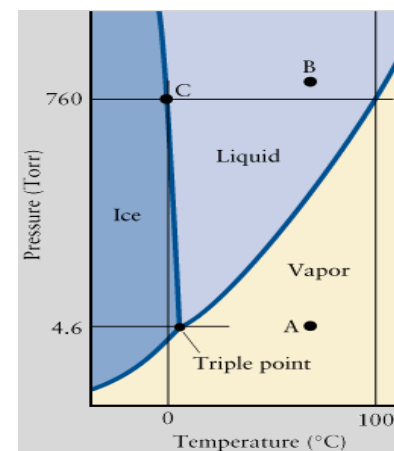
C. A. Mattia 2010

15

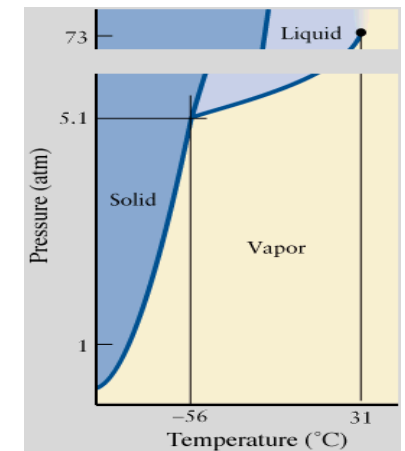
# Diagrammi di fase



- Pendenza della linea solido/liquido



Ghiaccio meno denso dell'acqua



Ghiaccio secco: più denso della CO<sub>2</sub> liquida

C. A. Mattia 2010

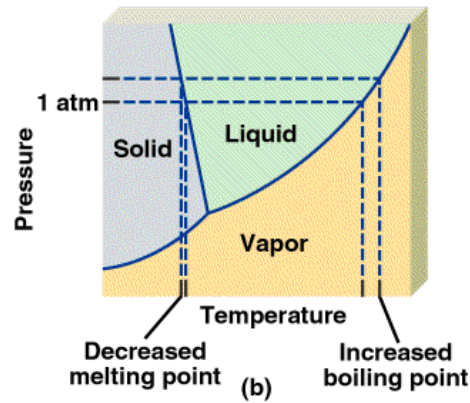
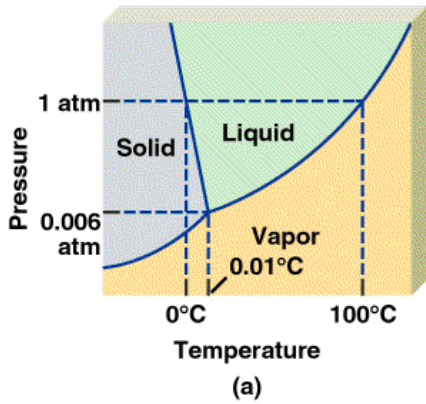
16



# Diagramma di fase dell'acqua



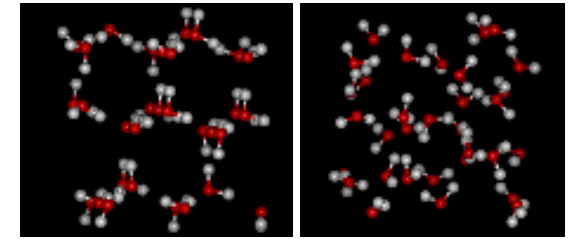
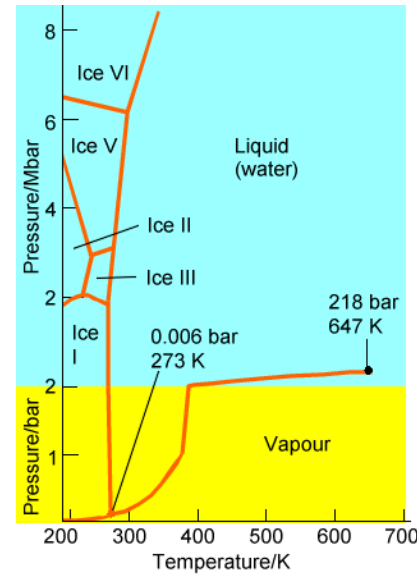
- Come variano i punti di ebollizione e solidificazione variando la pressione?



# Diagramma di fase dell'acqua



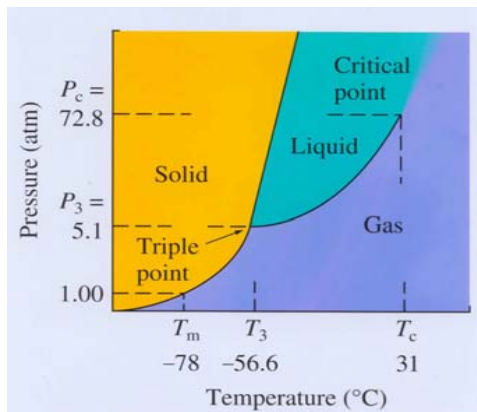
- Sono presenti:
  - una fase liquida
  - una fase gassosa
  - varie fasi solide.



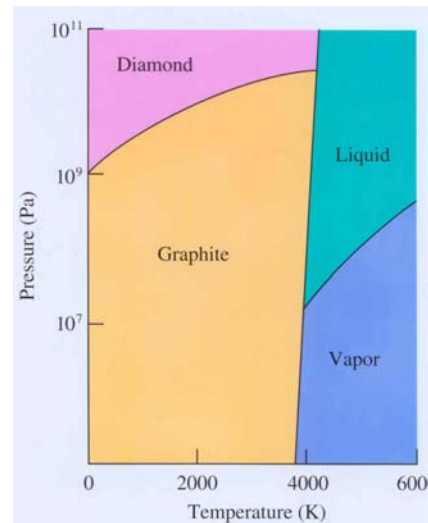
Ghiaccio

Acqua

# Esempi di diagrammi di fase

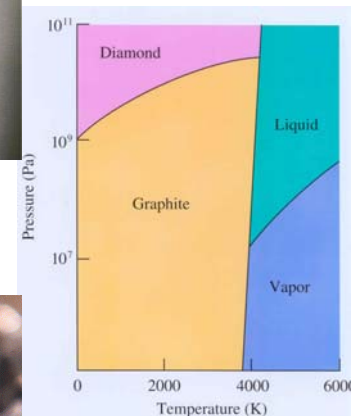
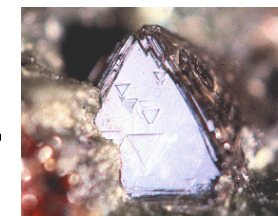
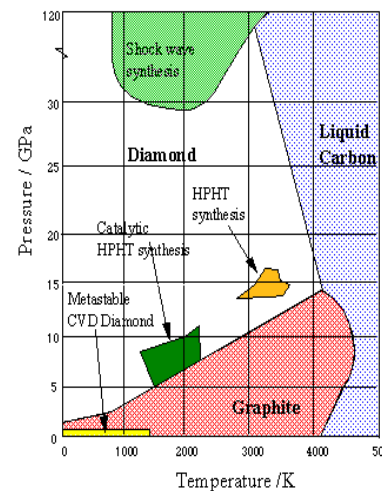


Diossido di Carbonio

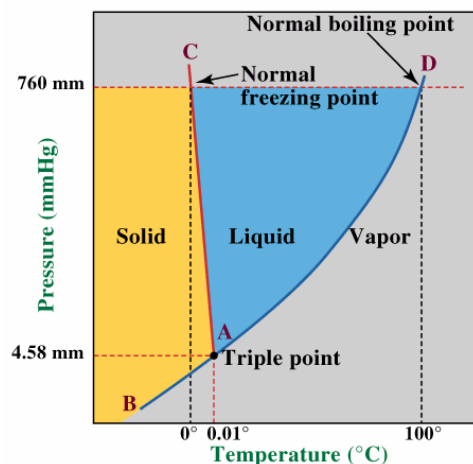


Carbonio

# Diagramma di fase del carbonio



## Fasi metastabili



- È possibile raffreddare l'acqua liquida sotto  $0^\circ\text{C}$  e riscaldarla sopra i  $100^\circ\text{C}$ , mantenendola allo stato liquido.
- La fase è *metastabile*, e tende a trasformarsi, rispettivamente, in ghiaccio o vapore.
- Si parla di liquido superraffreddato o superriscaldato.

## Programma



### Principi base della chimica fisica.

Mondo microscopico e mondo macroscopico. Definizioni. Lessico di base. Quantità di sostanza. Sistema isolato, chiuso e aperto. Grandezze intensive ed estensive. Volume, pressione, temperatura. Funzioni di stato. Temperatura assoluta. Principio di Avogadro. Equazione di stato dei gas ideali. Legge di Dalton delle pressioni parziali. Frazioni molari. Gas reali: equazione di van der Waals ed equazione del viriale.

## Programma



### Le leggi della termodinamica

Energia, calore e lavoro. Trasformazioni reversibili e irreversibili. Processi a pressione costante: entalpia. Legge di Hess. Calorimetri. Capacità termica. Relazione tra  $C_p$  e  $C_v$ . Adiabatiche dei gas ideali. Ciclo di Carnot. Processi spontanei. Entropia. Entropie assolute. Entropia residua. Funzioni di stato ausiliari: energia libera di Helmholtz ed energia libera di Gibbs. Grandezze molari parziali. Potenziale chimico. Stati standard. Equilibrio termodinamico.

## Programma



### Le leggi della termodinamica

Regola delle fasi. Equilibri di fase nelle sostanze pure. Diagrammi di stato. Punto triplo e punto critico. Dipendenza della pressione dalla temperatura: equazione di Clausius-Clapeyron. Reazioni esotermiche ed endotermiche. Costante d'equilibrio. Fugacità, attività e coefficienti di attività. Legge di Raoult. Soluzioni ideali. Soluzioni non ideali. Soluzioni non ideali diluite. Legge di Henry. Soluzioni reali. Dipendenza della costante d'equilibrio dalla temperatura: equazione di van't Hoff.



## *Termodinamica statistica*

Stati e livelli energetici. Microstati e configurazioni. **Approssimazione di Stirling.** **Metodo dei moltiplicatori indeterminati di Lagrange.** Legge di Boltzmann sulla distribuzione delle popolazioni degli stati. Funzione di ripartizione di una particella. Legge di distribuzione per un sistema canonico. Interpretazione statistica del calore, lavoro, energia ed entropia. Fluttuazioni in un sistema canonico. Funzione di ripartizione del sistema.



## *Cinetica chimica*

Velocità di reazione. Ordine di reazione. Velocità specifica. Equazione di velocità in forma integrata. Tempi di dimezzamento. **Misura della velocità di reazione.** Dipendenza delle velocità di reazione dalla temperatura. Meccanismo di reazione. Molecolarità della reazione. Relazione tra costante d'equilibrio e costanti cinetiche. Catalisi. Influenza del catalizzatore sull'equilibrio.